

Fluorine-contg. polyimide(s) with good electrical properties - derived. from aromatic tetra:carboxylic acid di:anhydride(s) and 4,4-bis-(3-tri:fluoromethyl-benzene:amine(s))

Publication number: DE4141489

Publication date: 1992-06-25

Inventor: BUCHANAN ROBERT A (US); STULTS JEFFREY S (US)

Applicant: OCCIDENTAL CHEM CO (US)

Classification:

- international: **C08G73/10; H01B3/30; C08G73/00; H01B3/30; (IPC1-7): C08G73/10; H01B3/30**

- european: C08G73/10F; C08G73/10L1; C08G73/10L2; C08G73/10M1; C08G73/10M2; C08G73/10N; C08G73/10N1; H01B3/30C4

Application number: DE19914141489 19911216

Priority number(s): US19900628750 19901217

Also published as:



US5484879 (A1)

JP4277526 (A)

Report a data error here

Abstract of DE4141489

Polyimide polymers (I) contain units of formula (II) (where Ar₁ = a gp. of formula (III) (with X = O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, CMe₂, SiMe₂, single bond, -O-(p-Phe)-O-, -O-Phe-O-, -O-Phe- or -O-Phe-Phe-O- (with Phe = phenylene, opt. substd. with CF₃)); Ar₂ = benzene-1,2,4,5-tetrayl (opt. substd. with Cl, nitro, CF₃ or CN), naphthalene-1,4,5,8-tetrayl or a gp. of formula Ar'-Y-Ar' (with Ar' = 1,2,x-benzenetriyl; Y = O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, CMe₂, SiMe₂, single bond or -O-Ar-O- (with Ar = aromatic nucleus)). Also claimed are the corresp. polyamide acids of formula -(Ar₁-NHCO-Ar₂(COOH)₂-CONH)_n-. Ar₂ = benzene-1,2,4,5-tetrayl or -Ar'-Y-Ar' (pref. with X = Y = O, or with X = O and Y = as above, except SO). (I) are produced by reaction of the corresp. dianhydrides (e.g., opt. substd. pyromellitic anhydride (PMDA), naphthalene tetracarboxylic acid dianhydride, etc.), and diamines (e.g., 4,4'-oxybis-(3-trifluoromethyl benzeneamine) (1,2,4-OBABTF) or the corresp. 4,4'-sulphonyl-, 4,4'-keto-, 4,4'-dimethylsilyl- cpds. etc.), in a solvent such as DMF, DMSO, NMP, etc. (pref. DMAc); the intermediate polyamide-acid is then processed as required (e.g., cast as a sheet or film) and converted into (I) by heating in stages (max. 400 deg.C). USE/ADVANTAGE - Polyimides (I) have good electrical properties, esp. dielectric constant and loss factor, together with low water absorption and good transparency; (I) are therefore used as insulators and in capacitors, etc..

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 41 41 489 A 1

⑤ Int. Cl. 5:
C 08 G 73/10
H 01 B 3/30
// C 08 G 75/00, 77/26,
77/455

⑳ Aktenzeichen: P 41 41 489.6
㉔ Anmeldetag: 16. 12. 91
㉕ Offenlegungstag: 25. 6. 92

DE 41 41 489 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
17.12.90 US 628750

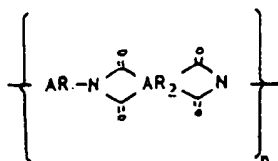
⑦1 Anmelder:
Occidental Chemical Corp., Grand Island, N.Y., US

⑦4 Vertreter:
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann, D., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Schmidt, J.,
Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanwalt, 8000
München

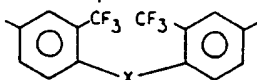
⑦2 Erfinder:
Buchanan, Robert A.; Stults, Jeffrey S., Grand
Island, N.Y., US

⑤4 Fluorhaltige Polyimide

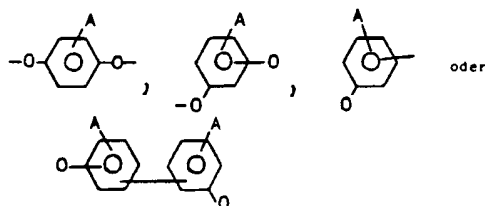
⑤7 Es werden Polyimide mit Struktureinheiten der folgenden
Formel beschrieben



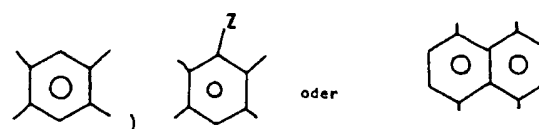
in der AR₁ einen Rest der folgenden Formel bedeutet:



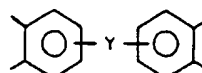
worin X O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(Me)₂, eine
Einfachbindung,



bedeutet, worin A die Bedeutung H oder CF₃ hat, und AR₂



worin Z Cl, NO₂, CF₃, CN oder einen Rest der folgenden
Formel bedeutet



worin Y O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(Me)₂,
-O-AR-O- oder eine Einfachbindung bedeutet, wobei Ar
einen aromatischen Kern darstellt, bedeutet.

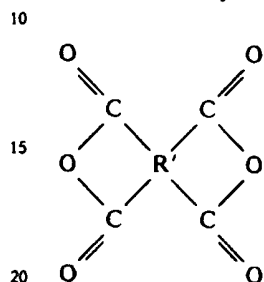
Diese Polyimide zeichnen sich durch günstige elektrische
Eigenschaften insbesondere in bezug auf die Dielektrizitäts-
konstante und den Verlustfaktor aus.

DE 41 41 489 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polyimid-Copolymerisate, die durch Umsetzung eines Gemisches von Dianhydriden mit einer Diamin erhältlich sind. Insbesondere betrifft die Erfindung Polyimid-Polymerisate, die aus Diaminen mit einem Gehalt an Trifluormethylgruppen hergestellt worden sind.

Dianhydride lassen sich mit Diaminen unter Bildung von Polyimid-Harzen umsetzen. Die Bildung des Polymerisats stellt ein zweistufiges Verfahren dar. In der ersten Stufe wird das Dianhydrid mit dem Diamin unter Bildung einer Polyamidsäure (damit ist das polymere Umsetzungsprodukt aus einem Diamin $H_2N-R-NH_2$ und einem Dianhydrid



gemeint), die im allgemeinen in Lösung bleibt, umgesetzt. Die Lösung der Polyamidsäure wird sodann einem Härungsverfahren, bei dem eine Erwärmung vorgenommen werden kann, unterworfen. Bei Anwendung von Wärme verdampft das Lösungsmittel und die Polyamidsäure setzt Wasser unter Bildung des als Endprodukt entstehenden Polyimids frei. Es stehen auch chemische Verfahren zur Härung zur Verfügung.

Es gibt verschiedene Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Polyimiden. Beispielsweise kann die Lösung der Polyamidsäure auf einer Oberfläche verteilt und unter Bildung eines Films gehärtet werden. Die Oberfläche muß nicht notwendigerweise eben sein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Lösung der Polyamidsäure unter Bildung des Polyimids zu härten, das dann unter Einwirkung von Wärme und Druck zu Formkörpern verformt werden kann.

Polyimide wurden erstmals von T.M. Bogert et al., J. Am. Chem. Soc., Bd. 30 (1908), Seite 1140 hergestellt.

US-PS 27 10 853 beschreibt Polyimide auf der Basis von Pyromellitsäure.

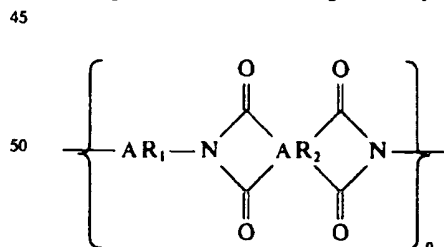
US-PS 31 79 614 beschreibt Polyimide auf der Basis von organischen Diaminen mit einem Gehalt an aromatischen Gruppen, die durch Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Silicium- und Phosphorbrücken gebunden sind.

US-PS 48 76 329 beschreibt Polyimide auf der Basis von 3,5-Diaminobenzotrifluorid und aromatischen Dianhydriden, wie Pyromellitsäuredianhydrid, Biphenyldianhydrid, Diphenyletherdianhydrid, Benzophenondianhydrid, 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-propandianhydrid und 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-dianhydrid.

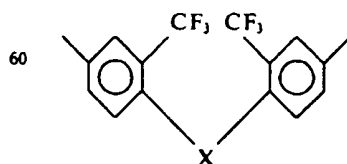
US-PS 47 60 126 beschreibt Polyimide auf der Basis von fluorhaltigen Diaminen, wie 2,2-Bis-(p-aminophenyl)-hexafluorpropan, und sehr verschiedenen Dianhydriden.

Die Synthese von 2,2'-Oxy-bis-[3-(trifluormethyl)-benzolamin] und 4,4'-Oxy-bis-[3-(trifluormethyl)-benzolamin] ist in J. Am. Chem. Soc., Bd. 78 (1956), S. 6034 beschrieben. Die Synthese von 4,4'-Thio-bis-[3-(trifluormethyl)-benzolamin] und 4,4'-Sulfonyl-bis-[3-(trifluormethyl)-benzolamin] ist in J. Am. Chem. Soc., Bd. 73 (1958) S. 5125 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind Polyimid-Polymerisate mit folgenden Struktureinheiten

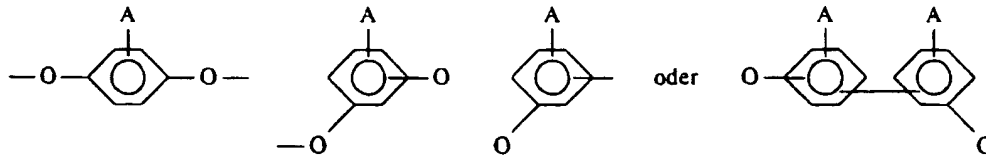


in der AR_1 einen Rest der folgenden Formel bedeutet:

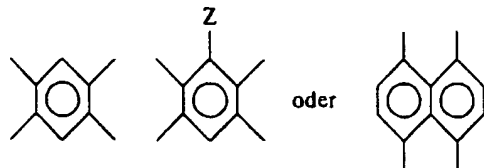


worin X O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(Me)₂, eine Einfachbindung,

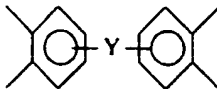
DE 41 41 489 A1



bedeutet, worin Me CH_3 bedeutet, A die Bedeutung H oder CF_3 hat, und AR_2

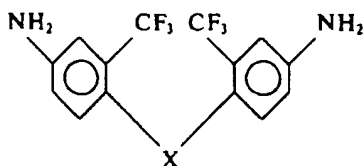


worin Z Cl, NO_2 , CF_3 , CN oder einen Rest der folgenden Formel bedeutet

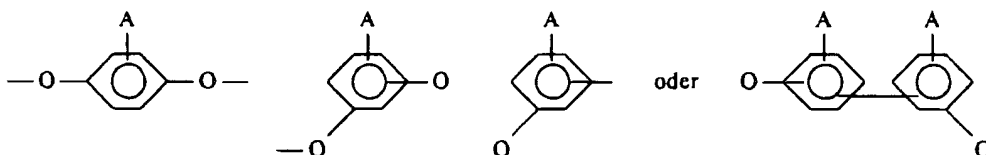


worin Y O, S, SO, SO_2 , CO, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{Me})_2$, $-\text{O}-\text{AR}-\text{O}-$ oder eine Einfachbindung bedeutet, wobei Ar einen aromatischen Kern darstellt, bedeutet.

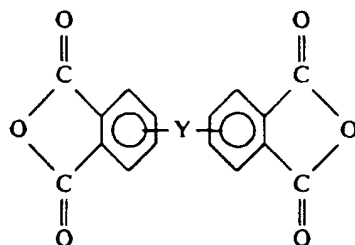
Die Polyimide der Erfindung werden aus Aminen der folgenden Formel



in der X O, S, SO, SO_2 , CO, $(\text{CF}_3)_2\text{C}$, $\text{C}(\text{Me})_2$, $\text{Si}(\text{Me})_2$,



bedeutet, wobei A H, CF_3 oder eine Einfachbindung darstellt, und Dianhydriden gebildet, wobei es sich beim Dianhydrid um Pyromellitsäuredianhydrid, substituiertes Pyromellitsäuredianhydrid, Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid oder eine Verbindung der folgenden Formel handeln kann



worin Y O, S, SO, SO_2 , CO, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{O}-\text{AR}-\text{O}$ oder eine Einfachbindung bedeutet, wobei AR einen aromatischen Kern darstellt.

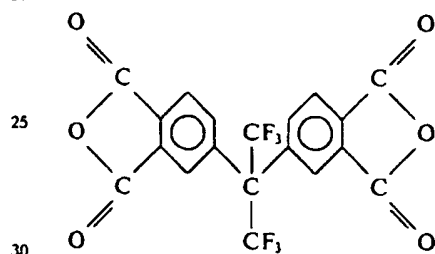
Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Diamine sind:

4,4'-Oxy-bis-[3-trifluormethyl]-benzolamin]-1,2,4-OBABTF),
4,4'-Thio-bis-[3-trifluormethyl]-benzolamin],

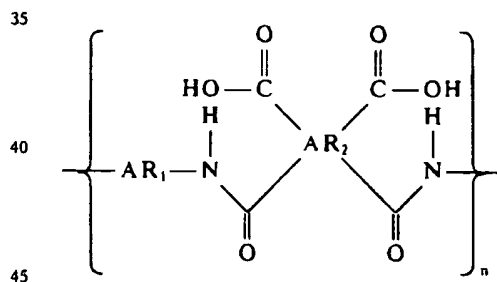
4,4'-Sulfonyl-bis-[3-trifluormethyl]-benzolamin],
 4,4'-Sulfoxyl-bis-[3-trifluormethyl]-benzolamin],
 4,4'-Keto-bis-[3-trifluormethyl]-benzolamin],
 4,4'-(2,2,2-Trifluormethyl-1-(trifluormethyl)-ethylidin)-bis-[3-trifluormethyl]-benzolamin] und
 4,4'-Dimethylsilyl-bis-[3-trifluormethyl]-benzolamin].

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Dianhydride sind:

Bisphenol-S-dianhydrid,
 Thiodiphthalsäureanhydrid,
 Oxydiphthalsäuredianhydrid (sämtliche Isomeren) (ODPA),
 Symmetrisches Biphenyldianhydrid,
 asymmetrisches Biphenyldianhydrid,
 Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA),
 Benzophenonatetracarbonsäuredianhydrid,
 Sulfonyltetracarbonsäuredianhydrid,
 Resorcindianhydrid,
 Bisphenol-A-dianhydrid und
 (5,5'-(2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)-ethylidin)-bis-1,3-isobenzofurandion) (6-FDA) (siehe Formel)



Die erfindungsgemäßen Polyimide lassen sich, wie bereits erwähnt, durch Umsetzung der Diaminkomponente mit dem Dianhydrid unter Bildung von Polyamidsäuren herstellen, die folgende Struktureinheiten aufweisen:



worin AR₁ und AR₂ die vorstehend definierten Bedeutungen haben.

Die Polyamidsäuren werden sodann unter Bildung der Polyimide behandelt. In den meisten Fällen werden äquimolare Mengen an Diamin und Dianhydrid zur Bildung der Polyamidsäure verwendet. Gelegentlich ist es wünschenswert, zu verhindern, daß die Polyamidsäure zu viskos wird. Eine Viskositätskontrolle kann erreicht werden, indem man einen geringfügigen Überschuß des Diamins in dem zu polymerisierenden Gemisch einsetzt. Ein Säureanhydrid, wie Phthalsäureanhydrid, kann sodann als Verkappungsreagenz eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit, die Verkappung zu erreichen, besteht in der Verwendung eines Überschusses an Dianhydrid und in der Verwendung eines Monoamins, wie Anilin, als Verkappungsmittel.

In der ersten Stufe der Umsetzung wird ein einziges Dianhydrid zu einer Lösung des Diamins in einem dipolaren, aprotischen Lösungsmittel gegeben. Beispiele für dipolare, aprotische Lösungsmittel, die verwendet werden können, sind Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Hexamethylphosphoramid (HMPA), N-Methylpyrrolidon (NMP) und Tetramethylharnstoff (TMU). Das bevorzugte Lösungsmittel ist Dimethylacetamid. Die Umsetzung zwischen dem Diamin und dem Dianhydrid wird bei Raumtemperatur unter Rühren durchgeführt. Die inhärente Viskosität der Polyamidsäurelösung wird gemessen. Die inhärente Viskosität wird durch Messen der Viskosität einer 0,5%igen Lösung unter Verwendung eines Kapillarrisikometers gemessen. Diese Viskosität stellt ein indirektes Maß des Molekulargewichts des Polymerisats und somit für den Polymerisationsgrad dar.

In diesem Stadium der Reaktion handelt es sich beim Produkt um eine Polyamidsäure. Die Polyimide werden durch eine Imidisierungsreaktion gebildet. Beispielsweise können die Polyamidsäuren in die gewünschte Form, z. B. eine Platte, gegossen werden. Die Polyamidsäure wird sodann der Härtung unterworfen. Die Anfangsstufe bei der Härtung besteht darin, daß man einen Strom eines inerten Gases, z. B. Stickstoff, über die Polyamidsäure leitet, um einen Teil des Lösungsmittels abzukondensieren. Wenn die gebildete Polyamidsäure nicht mehr klebrig ist,

wird sie allmählich von Raumtemperatur auf eine maximale Temperatur von 400°C oder darunter erwärmt. Der Temperaturanstieg kann bei dazwischenliegenden Temperaturen unterbrochen und der Gegenstand bei einer bestimmten Temperatur gehalten werden, bevor man die Temperatur auf das Maximum ansteigen läßt. Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, die Temperatur auf 100°C zu erhöhen, diese Temperatur 1 Stunde beizubehalten, sodann die Temperatur auf 200°C zu erhöhen, diese Temperatur 1 Stunde beizubehalten und schließlich die Temperatur auf 300°C zu erhöhen und 1 Stunde beizubehalten. Während dieses Härungsverfahrens finden drei Hauptveränderungen statt. Der Großteil des restlichen Lösungsmittels geht verloren, die Polyamidsäure setzt Wasser unter Bildung eines Polyimids frei, und es findet eine Kettenerweiterung statt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine chemische Imidierung unter Anwendung der von M.L. Wallach, Journal of Polymer Science, Teil A-2, Bd. 6 (1968), Seiten 953—960) beschriebenen Verfahren durchzuführen. Dabei wird die Polyamidsäure mit einem Gemisch aus einem Säureanhydrid, z. B. Essigsäureanhydrid, und einem tertiären Amin, wie Pyridin, als basischem Katalysator erwärmt. Wallach gibt an, daß dieses Verfahren zu einem Polyimidfilm führen soll, der im wesentlichen das gleiche Molekulargewicht wie die Polyamidsäure aufweist. Es können auch andere chemische Imidierungsverfahren, die Ähnlichkeiten mit dem von Wallach beschriebenen Verfahren aufweisen, angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyimide weisen günstige elektrische Eigenschaften auf und können demzufolge als Isoliermaterial verwendet werden. Das bevorzugte Verfahren zur Anwendung der Polyimide als Isolatoren besteht darin, einen zu isolierenden, elektrisch leitenden Gegenstand mit einer Lösung der Polyamidsäure zu überziehen und die Masse direkt auf dem zu isolierenden Gegenstand zu härten. Dadurch wird die Polyimid-Isolierschicht direkt auf dem zu isolierenden Gegenstand gebildet. Der zu isolierende Gegenstand kann eine beliebige Form aufweisen. Beispielsweise können runde Drähte, flache Leiter, leitende Folien, gedruckte Schaltungen und integrierte Halbleiter-Chips unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyimide isoliert werden. Auch Gegenstände von unregelmäßiger Form können unter Verwendung dieser Materialien isoliert werden. Offensichtlich können nur solche Materialien unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyimide isoliert werden, die die Härtungstemperatur aushalten.

Die Dielektrizitätskonstante und der Verlustfaktor werden gemäß dem Verfahren von ASTM D-150-87 gemessen. Dabei wird der Kapazitätswert einer Polyamidschicht, die zwischen flachen Elektroden angeordnet ist, gemessen. Bei zahlreichen elektronischen Anwendungen wird eine niedrigere Dielektrizitätskonstante bevorzugt. Dies gilt insbesondere bei Anwendungen, bei denen höhere Frequenzen und höhere Dichten der Schaltungsbauteile gegeben sind. Je niedriger die Dielektrizitätskonstante ist, desto geringer ist die Kapazität zwischen zwei eng nebeneinander angeordneten, isolierten Bauelementen. Ein Isolator von niedriger Dielektrizitätskonstante ermöglicht es, die Bauelemente enger nebeneinander anzuordnen, und erlaubt einen Betrieb der Schaltung mit höheren Frequenzen. Eine dichte Anordnung der Bauelemente und ein Betrieb bei hohen Frequenzen ist besonders bei Rechnern und ähnlichen Vorrichtungen wichtig.

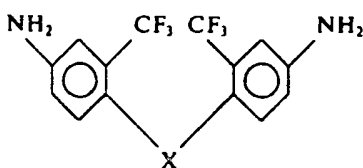
Eine weitere wichtige Eigenschaft der erfindungsgemäßen Polyimide ist ihr geringer Verlustfaktor. Der Verlustfaktor stellt ein Maß für den Energieverlust im dielektrischen Material eines Kondensators dar. Diese Verluste machen sich in Form von Wärme bemerkbar. Da der Verlustfaktor mit zunehmender Frequenz ansteigt, ist ein geringer Verlust bei Anwendungen mit hohen Frequenzen und hoher Anordnungsichte wichtig. Der Verlustfaktor wird gemäß dem gleichen Testverfahren wie die Dielektrizitätskonstante gemessen (ASTM D-150-87).

Eine weitere wichtige Eigenschaft stellt die Feuchtigkeitsaufnahme dar, die ein Maß dafür ist, wieviel Feuchtigkeit ein Material bei unterschiedlichen Feuchtigkeitsgraden aus der Luft absorbiert. Eine niedrige Feuchtigkeitsaufnahme ist wichtig, da der Feuchtigkeitsanteil eines Materials einen starken Einfluß auf dessen elektrische Eigenschaften, z. B. auf die Dielektrizitätskonstante und den Verlustfaktor, hat. Ferner ermöglicht eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme einen Einsatz unter stark unterschiedlichen Umgebungsbedingungen.

Eine weitere Eigenschaft der erfindungsgemäßen Polyimide stellt ihre gute optische Transparenz dar. Beispielsweise beträgt der Transmissionswert eines Films von 1 mil (0,0254 mm) Dicke gegenüber Licht von 500 nm 70 bis 88%, wobei die Werte meist über 80% liegen. Die Einverleibung von fluorierten Alkylseitenketten in das Gerüst des Diaminrestes dieser Polyimide ist für diese gesteigerte Transparenz verantwortlich.

Eine weitere Eigenschaft der erfindungsgemäßen Polyimide ist ihre geringe Entflammbarkeit. Der Sauerstoffindex wird häufig als Maß für die Entflammbarkeit verwendet. Zur Messung des Sauerstoffindex wird das Polymerisat in atmosphärischen Umgebungen unterschiedlicher Zusammensetzungen einer Flamme ausgesetzt. Der Sauerstoffindex ist die Sauerstoffprozentmenge, die in einer Atmosphäre enthalten sein muß, daß das Polymerisat die Verbrennung trägt. Je höher der Index ist, desto weniger entflammbar ist das Polymerisat.

Die erfindungsgemäß verwendeten Diamine haben alle die folgenden Strukturmerkmale. Das Molekül besteht aus zwei identischen, auf einem Benzolring basierenden Teilen, die mit einem Brückenatom oder einer Brückengruppe miteinander verbunden sind. Eine CF₃-Gruppe steht in o-Stellung zur Brücke, und die Amino-Gruppe befindet sich in p-Stellung zur Brücke.

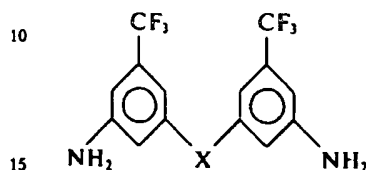


Obgleich gemäß der systematischen Nomenklatur die Aminogruppe sich in der 1-Stellung befindet, wird für

die Moleküle dieser Verbindungen gemäß der gebräuchlichen Bezeichnungsweise eine 1,2,4-Anordnung angegeben. Hat beispielsweise in der vorstehenden Strukturformel X die Bedeutung O, so lautet die systematische Bezeichnung 4,4'-Oxy-bis-[3-trifluormethyl)-benzolamin]. Die gebräuchliche Bezeichnung lautet demgegenüber 4,4'-Diamino-2,2'-bis-(trifluormethyl)-diphenylether.

- 5 Diamine mit einer 1,2,4-Verknüpfung besitzen im Vergleich zu anderen Diaminen, die in Polyimiden Verwendung finden können, einzigartige und überraschende Eigenschaften.

Beispielsweise weisen Polyimide, die aus sehr ähnlichen Diaminen mit einer 1,3,5-Anordnung



1,3,5-Anordnung

- hergestellt worden sind, geringfügig bessere elektrische Eigenschaften als die aus 1,2,4-Diaminen hergestellten ähnlichen Polyimide auf. Jedoch erweisen sich die 1,2,4-Produkte überraschenderweise in bezug auf die Zugfestigkeit, die prozentuale Dehnung und die obere Temperaturgrenze für die Verwendung (wie durch die Glasübergangstemperatur T_g erläutert) überlegen. Ferner besitzen die 1,2,4-Produkte einen geringfügig höheren Sauerstoffindex und sind daher weniger leicht entflammbar. Bei einem Vergleich der 1,2,4-Produkte mit aus 4,4'-Oxydianilin hergestellten Polyimiden wird festgestellt, daß die 1,2,4-Produkte in bezug auf die Dielektrizitätskonstante und den Verlustfaktor überlegen sind und einen günstigeren Sauerstoffindex sowie eine niedrigere Feuchtigkeitsaufnahme aufweisen.

Vergleich mit (1,3,5)-OBABTF

- 30 In der nachstehenden Tabelle sind Daten über die charakteristischen Eigenschaften von Polyimiden, die aus (1,2,4)-OBABTF und verschiedenen Dianhydriden hergestellt sind, im Vergleich mit den Daten von Polyimiden, die aus (1,3,5)-OBABTF unter Verwendung der gleichen Dianhydride hergestellt sind, zusammengestellt. Der Wert für das 1,2,4-Produkt wird zuerst angegeben, während der Wert für das 1,3,5-Produkt sich in den jeweiligen Spalten an zweiter Stelle findet.

35

	6 FDA	ODPA	BPDA	BTDA
Zugfestigkeit, MPa	112,3/89,6	113,0/109,6	134,4/97,3	119,9/106,8
(X 1000 psi)	(16,3/13,0)	(16,4/15,9)	(19,5/13,6)	(17,4/15,5)
% Dehnung	12,8%/7,9%	9,4%/4,7%	9,0%/5,5%	7,0%/3,7%
T_g , °C	295/230	255/210	290/240	265/225
Sauerstoffindex	NA	47,3%/45,3%	53,6%/49,5%	50,4%/47,3

45 Vergleich mit 4,4'-Oxydianilin (ODA)

- In der nachstehenden Tabelle sind Daten über die charakteristischen Eigenschaften von Polyimiden, die aus 4,4'-Diamino-2,2'-bis-(trifluormethyl)-diphenylether (1,2,4) und verschiedenen Dianhydriden hergestellt sind, im Vergleich mit Polyimiden, die aus 4,4'-Oxydianilin (ODA) und den gleichen Dianhydriden hergestellt sind, zusammengestellt. Der Wert für das 1,2,4-Produkt ist zuerst angegeben, während sich der Wert für das ODA-Produkt in den einzelnen Spalten jeweils an zweiter Stelle befindet.

50

	ODPA	BPDA	BTDA
Zugfestigkeit, MPa	113,0/118,5	134,4/150,2	119,9/157,1
(x 1000 psi)	(16,4/17,2)	(19,5/21,8)	(17,4/22,8)
T_g , °C	255/265	290/270	265/270
Sauerstoffindex	47,3%/35,8%	53,6%/33,7%	NA
Feuchtigkeitsaufnahme	0,54%/1,15%	0,70%/0,80%	0,70%/1,3%
Dielektrizitätskonstante (50% RH*) 1 MHz	3,14/3,50	3,22/3,78	3,20/3,51
Verlustfaktor (50% RH, 1 MHz, X 0,001)	6,0/3,50	7,3/14,9	7,4/7,2

*) RH = relative Luftfeuchtigkeit.

65 Beispiel 1

Das typische Verfahren zur Herstellung eines Polyimids aus 1,2,4-OBABTF wird mit dem Dianhydrid ODPA erläutert. 12,43 g ODPA werden unter Rühren zu einer Lösung von 13,48 g des Diamins 1,2,4-OBABTF in 121,8 g

wasserfreiem Dimethylacetamid gegeben. Die Lösung wird 12 bis 20 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird ein Teil der erhaltenen Polyamidsäurelösung mit einer Rakel auf einer Glasplatte verteilt. Nach dem Härten erhält man einen Polyimidfilm mit einer Dicke von 0,023 bis 0,028 mm (0,9 bis 1,1 mil). Die Platte wird in eine staubfreie Kammer gebracht. Warmer Stickstoff wird über die Platte geleitet, bis der Film nicht mehr klebrig ist. Sodann werden die Platten mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2° C/min erwärmt und jeweils 0,5 bis 1 Stunden bei 100°C, 200°C und 300°C belassen. Nach dem Abkühlen werden die Filme durch Einweichen in warmem bis heißem Wasser entfernt. Der gehärtete Film ist durchsichtig und fest und weist eine hellgelbe Färbung auf. Der T_g-Wert beträgt 255°C, die Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) 0,54%, der Sauerstoffindex 47,3%, die thermische Zersetzungstemperatur 549°C und die prozentuale Durchlässigkeit bei 500 nm 85%.

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
1,2,4-OBABTF/ODPA	3,20 (1 kHz) 3,14 (1 MHz)	0,0027 (1 kHz) 0,0060 (1 MHz)	0,54%

Beispiel 2

10,08 g 1,2,4-OBABTF, 9,66 g BTDA und 123,3 g DMAc werden auf die vorstehend beschriebene Weise verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g-Wert von 265°C, einer Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) von 0,70%, einem Sauerstoffindex von 50,4%, einer thermischen Zersetzungstemperatur von 539°C und einer prozentualen Durchlässigkeit bei 500 nm von 70%.

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
1,2,4-OBABTF/BTDA	3,28 (1 kHz) 3,22 (1 MHz)	0,0033 (1 kHz) 0,0073 (1 MHz)	0,70%

Beispiel 3

10,01 g 1,2,4-OBABTF, 8,76 BPDA und 117,1 g DMAc werden auf die vorstehend beschriebene Weise verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g-Wert von 290°C, einer Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) von 0,67%, einem Sauerstoffindex von 53,6%, einer thermischen Zersetzungstemperatur von 563°C und einer prozentualen Durchlässigkeit bei 500 nm von 78%.

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
1,2,4-OBABTF/BTDA	3,25 (1 kHz) 3,20 (1 MHz)	0,0031 (1 kHz) 0,0074 (1 MHz)	0,67%

Beispiel 4

6,86 g 1,2,4-OBABTF, 9,06 g 6-FDA und 99,3 g DMAc werden auf die vorstehend beschriebene Weise verarbeitet. Man erhält zähes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g-Wert von 295°C, einer Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) von 0,53%, einer thermischen Zersetzungstemperatur von 524°C und einer prozentualen Durchlässigkeit bei 500 nm von 88%.

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
1,2,4-OBABTF/6-FDA	2,78 (1 kHz) 2,76 (1 MHz)	0,0010 (1 kHz) 0,0043 (1 MHz)	0,53%

Beispiel 5

14,50 g 1,2,4-OBABTF, 9,41 g PMDA und 112,0 g DMAc werden auf die vorstehend beschriebene Weise verarbeitet. Man erhält zähes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g-Wert von 315°C, einer Dielektrizitätskonstante (1 MHz, 50% relative Luftfeuchtigkeit) von 3,16, einer Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) von 1,12%, einer thermischen Zersetzungstemperatur von 548°C und einer prozentualen Durchlässigkeit bei 500 nm von 80%.

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
5 1,2,4-OBABTF/PMDA	3,24 (1 kHz) 3,16 (1 MHz)	0,0052 (1 kHz) 0,0112 (1 MHz)	1,12%

Vergleichsbeispiel 1

- 10 Ein typisches Verfahren zur Herstellung eines Polyimids aus 1,3,5-OBABTF wird mit dem Dianhydrid ODPa erläutert. 11,69 g ODPa werden unter Rühren zu einer Lösung von 12,68 g des Diamins 1,3,5-OBABTF in 76,1 g wasserfreiem Dimethylacetamid gegeben. Die Lösung wird unter einer Stickstoffatmosphäre 16 bis 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird ein Teil der erhaltenen Polyamidsäurelösung mit einer Rakel
 15 auf einer Glasplatte verteilt. Nach dem Härten erhält man einen Polyimidfilm mit einer Dicke von 0,023 bis 0,028 mm (0,9 bis 1,1 mil). Die Platte wird in eine staubfreie Kammer gebracht. Warmer Stickstoff wird über die Platte geleitet, bis der Film nicht mehr klebrig ist. Zur Durchführung der Imidisierung wird die Platte mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C/min erwärmt und jeweils 0,5 bis 1 Stunden bei 100°C, 200°C und 300°C belassen. Nach dem Abkühlen wird der Film durch Einweichen in warmem bis heißem Wasser entfernt. Der gehärtete Film erweist sich als durchsichtig, faltbar und fest. Der T_g-Wert beträgt 210°C, die Zugfestigkeit
 20 109,6 MPa (15 900 psi), die prozentuale Dehnung 4,7% und der Sauerstoffindex 45,3%. Zum Vergleich ergibt sich bei Verwendung von 1,2,4-OBABTF als Diamin ein T_g-Wert von 255°C, eine Zugfestigkeit von 100,6 MPa (16 400 psi), eine prozentuale Dehnung von 9,4% und ein Sauerstoffindex von 47,3%.

Vergleichsbeispiel 2

- 25 12,68 g 1,3,5-OBABTF, 11,69 g ODPa und 76,1 g DMAc werden wie in Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält ein festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g-Wert von 210°C, einer Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) von 0,33%, einem Sauerstoffindex von 45,3%, einer thermischen Zersetzungstemperatur von 548°C und einer prozentualen Durchlässigkeit bei 500 nm von 84%.

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
35 1,2,4-OBABTF/ODPA	3,12 (1 kHz) 3,10 (1 MHz)	0,0010 (1 kHz) 0,0033 (1 MHz)	0,33%

Vergleichsbeispiel 3

- 40 9,20 g 1,3,5-OBABTF, 8,77 g BTDA und 84,3 g DMAc werden wie in Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g-Wert von 225°C, einer Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) von 0,46%, einem Sauerstoffindex von 47,3%, einer thermischen Zersetzungstemperatur von 536°C und einer prozentualen Durchlässigkeit bei 500 nm von 78%.

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
45 1,3,5-OBABTF/ODPA	3,03 (1 kHz) 2,99 (1 MHz)	0,0017 (1 kHz) 0,0052 (1 MHz)	0,46%

Vergleichsbeispiel 4

- 55 15,39 g 1,3,5-OBABTF, 13,40 g BPDA und 90,0 g DMAc werden wie in Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g-Wert von 240°C, einer Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) von 0,44%, einem Sauerstoffindex von 49,5%, einer thermischen Zersetzungstemperatur von 545°C und einer prozentualen Durchlässigkeit bei 500 nm von 86%.

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
60 1,3,5-OBABTF/BPDA	3,15 (1 kHz) 3,13 (1 MHz)	0,0009 (1 kHz) 0,0045 (1 MHz)	0,44%

Vergleichsbeispiel 5

9,93 g 1,3,5-OBABTF, 13,11 g 6-FDA und 86,2 g DMAc werden gemäß Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g -Wert von 230°C, einer Dielektrizitätskonstante (1 MHz, 50% relative Luftfeuchtigkeit) von 2,62, einer Feuchtigkeitsaufnahme (50% relative Luftfeuchtigkeit) von 0,33%, einer thermischen Zersetzungstemperatur von 518°C und einer prozentualen Durchlässigkeit bei 500 nm von 88%. 5

Polyimide	Dielektrizitätskonstante	Verlustfaktor	Feuchtigkeitsaufnahme
1,3,5-OBABTF/6-FDA	2,72 (1 kHz) 2,62 (1 MHz)	0,0030 (1 kHz) 0,0065 (1 MHz)	0,33%

Vergleichsbeispiel 6

920 g 1,3,5-OBABTF, 8,77 g BTDA und 84,3 g DMAc werden gemäß Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g -Wert von 225°C, einer Zugfestigkeit von 106,8 MPa (15 500 psi), einer prozentualen Dehnung von 3,7% und einem Sauerstoffindex von 47,3%. Zum Vergleich ergibt sich bei Verwendung von 1,2,4-OBABTF als Diamin ein T_g -Wert von 265°C, eine Zugfestigkeit von 119,9 MPa (17 400 psi), eine prozentuale Dehnung von 7,0% und ein Sauerstoffindex von 50,4%. 15

Vergleichsbeispiel 7

15,39 g 1,3,5-OBABTF, 13,40 g BPDA und 90,0 g DMAc werden gemäß Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g -Wert von 240°C, einer Zugfestigkeit von 93,7 MPa (13 600 psi), einer prozentualen Dehnung von 5,5% und einem Sauerstoffindex von 49,5%. Zum Vergleich ergibt sich bei Verwendung von 1,2,4-OBABTF als Diamin ein T_g -Wert von 290°C, eine Zugfestigkeit von 134,4 MPa (19 500 psi), eine prozentuale Dehnung von 9,0% und ein Sauerstoffindex von 53,6%. 25

Vergleichsbeispiel 8

9,93 g 1,3,5-OBABTF, 13,11 g 6-FDA und 86,2 g DMAc werden gemäß Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einem T_g -Wert von 230°C, einer Zugfestigkeit von 89,6 MPa (13 000 psi) und einer prozentualen Dehnung von 7,0%. Zum Vergleich erhält man bei Verwendung von 1,2,4-OBABTF als Diamin ein Produkt mit einem T_g -Wert von 295°C, einer Zugfestigkeit von 112,3 MPa (16 300 psi) und einer prozentualen Dehnung von 12,8%. 30

Vergleichsbeispiel 8

80,09 g 4,4'-Oxydianilin (ODA), 124,70 g ODA und 1160 g DMAc werden gemäß Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, transparentes Polyimid mit einer Dielektrizitätskonstante (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 3,50, einem Verlustfaktor (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 0,0088, einer Feuchtigkeitsaufnahme von 1,15% und einem Sauerstoffindex von 35,8%. Zum Vergleich erhält man bei Verwendung von 1,2,4-OBABTF als Diamin ein Produkt mit einer Dielektrizitätskonstante (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 3,14, einem Verlustfaktor (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 0,0060, einer Feuchtigkeitsaufnahme von 0,54% und einem Sauerstoffindex von 47,3%. 40

Vergleichsbeispiel 10

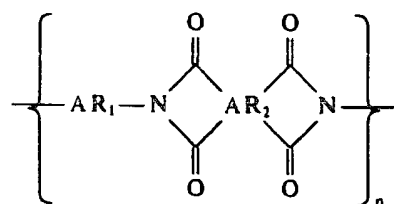
84,10 g 4,4'-Oxydianilin (ODA), 135,33 g BTDA und 1243 g DMAc werden gemäß Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einer Dielektrizitätskonstante (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 3,78, einem Verlustfaktor (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 0,0149 und einer Feuchtigkeitsaufnahme von 1,3%. Zum Vergleich erhält man bei Verwendung von 1,2,4-OBABTF als Diamin ein Produkt mit einer Dielektrizitätskonstante (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 3,22, einem Verlustfaktor (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 0,0073 und einer Feuchtigkeitsaufnahme von 0,70%. 50

Vergleichsbeispiel 11

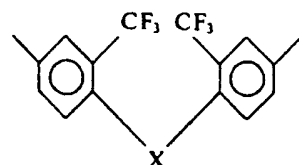
34,03 g 4,4'-Oxydianilin (ODA), 50,00 g BPDA und 480 g DMAc werden gemäß Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet. Man erhält festes, durchsichtiges Polyimid mit einer Dielektrizitätskonstante (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 3,51, einem Verlustfaktor (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 0,0072, einer Feuchtigkeitsaufnahme von 0,80% und einem Sauerstoffindex von 33,7%. Zum Vergleich erhält man bei Verwendung von 1,2,4-OBABTF als Diamin ein Produkt mit einer Dielektrizitätskonstante (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 3,20, einem Verlustfaktor (50% relative Luftfeuchtigkeit, 1 MHz) von 0,0074, einer Feuchtigkeitsaufnahme von 0,70% und einem Sauerstoffindex von 53,6%. 55

Patentansprüche

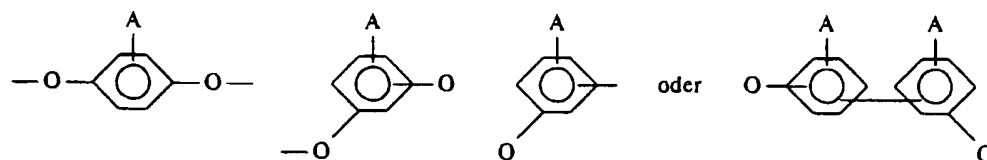
1. Polyimid-Polymerisat mit folgenden Struktureinheiten



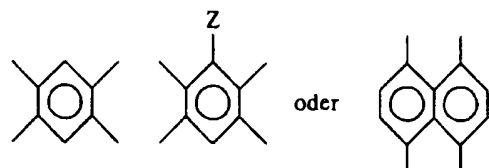
in der AR_1 einen Rest der folgenden Formel bedeutet:



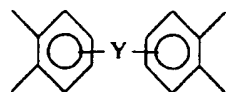
worin X O, S, SO, SO_2 , CO, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{Me})_2$, eine Einfachbindung,



bedeutet, worin A die Bedeutung H oder CF_3 hat, und AR_2

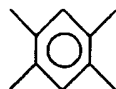


worin Z Cl, NO_2 , CF_3 , CN oder einen Rest der folgenden Formel bedeutet



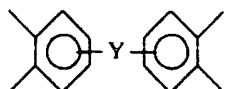
worin Y O, S, SO, SO_2 , CO, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{Me})_2$, $-\text{O}-\text{AR}-\text{O}-$ oder eine Einfachbindung bedeutet, wobei Ar einen aromatischen Kern darstellt, bedeutet.

2. Polyimid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß AR_2 einen Rest der Formel



bedeutet.

3. Polyimid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß AR_2 einen Rest der folgenden Formel



bedeutet, in der Y O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(Me)₂, —O—AR—O— oder eine Einfachbindung bedeutet und AR einen aromatischen Kern bedeutet.

4. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl X als auch Y die Bedeutung O haben.

5. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O hat und Y eine Einfachbindung bedeutet.

6. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O hat und Y die Bedeutung C(CF₃)₂ hat.

7. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O hat und Y die Bedeutung SO₂ hat.

8. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O hat und Y die Bedeutung S hat.

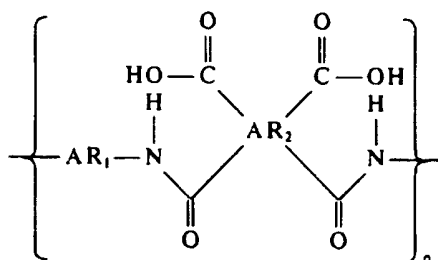
9. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O hat und Y die Bedeutung C(CH₃)₂ hat.

10. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O und Y die Bedeutung CO hat.

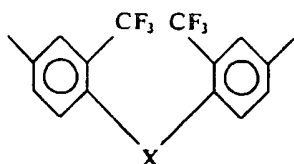
11. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O und Y die Bedeutung —Si(CH₃)₂ hat.

12. Polyimid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O und Y die Bedeutung —O—AR—O— hat.

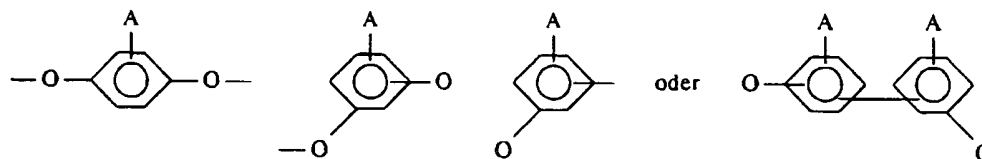
13. Polyamidsäure mit folgenden Struktureinheiten:



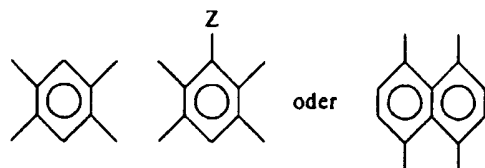
in der AR₁ einen Rest der folgenden Formel bedeutet:



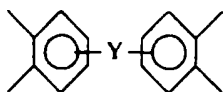
worin X O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(Me)₂, eine Einfachbindung,



bedeutet, worin A die Bedeutung H oder CF₃ hat, und AR₂



worin Z Cl, NO₂, CF₃, CN oder einen Rest der folgenden Formel bedeutet



5

worin Y O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(Me)₂, —O—AR—O— oder eine Einfachbindung bedeutet, wobei AR einen aromatischen Kern darstellt, bedeutet.

14. Polyamidsäure nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß AR₂ einen Rest der folgenden Formel

10

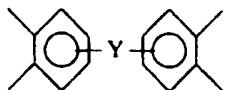


15

bedeutet.

15. Polyamidsäure nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß AR₂ einen Rest der folgenden Formel

20



bedeutet, in der Y O, S, SO, SO₂, CO, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(Me)₂, —O—AR—O— oder eine Einfachbindung bedeutet und AR einen aromatischen Kern bedeutet.

25

16. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl X als auch Y die Bedeutung O haben.

17. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O hat und Y eine Einfachbindung bedeutet.

30

18. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung O hat und Y die Bedeutung C(CF₃)₂ hat.

19. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung S hat und Y die Bedeutung SO₂ hat.

20. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung S hat und Y die Bedeutung S hat.

35

21. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung S hat und Y die Bedeutung C(CH₃)₂ hat.

22. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung S und Y die Bedeutung CO hat.

40

23. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung S und Y die Bedeutung —Si(CH₃)₂ hat.

24. Polyamidsäure nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß X die Bedeutung S und Y die Bedeutung —O—AR—O— hat.

45

50

55

60

65